

**EPOXY RESIN COMPOSITION**

**Patent number:** JP4332722  
**Publication date:** 1992-11-19  
**Inventor:** TOMOI MASAO; IIJIMA TAKAO  
**Applicant:** TOA GOSEI CHEM IND  
**Classification:**  
- **International:** C08G59/20; C08G59/50; C08L63/00  
- **European:**  
**Application number:** JP19910131829 19910507  
**Priority number(s):** JP19910131829 19910507

**Report a data error here**

**Abstract of JP4332722**

**PURPOSE:** To provide the subject composition composed of an epoxy resin, a glycidyl group-containing acryl polymer and an aromatic secondary diamine, capable of producing a cured material having a high toughness while maintaining its elasticity, i.e., resin strength and suitable for a molding material, an adhesive, etc. **CONSTITUTION:** The objective composition obtained by blending (A) an epoxy resin (preferably bisphenol A type epoxy resin) with (B) a glycidyl group-containing acryl polymer and (C) an aromatic secondary diamine as a curing agent. As the component (B), a terpolymer between butyl acrylate, glycidyl methacrylate and acrylonitrile, having  $\geq 300$ g/eq epoxy equivalent and 3000-20000 number-average molecular weight is preferable. As the component (C), p,p'-(N,N'-dimethyl) diaminodiphenyl sulfone is preferable and diaminodiphenyl sulfone as an aromatic primary diamine is preferably used in combination therewith in a molar ratio of (30:70)-(70:30).

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-332722

(43) 公開日 平成4年(1992)11月19日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 59/20	N H W	8416-4 J		
59/50	N J A	8416-4 J		
C 0 8 L 63/00	N J W	8416-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数1 (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平3-131829

(22) 出願日 平成3年(1991)5月7日

(71) 出願人 000003034

東亜合成化学工業株式会社

東京都港区西新橋1丁目14番1号

(72) 発明者 友井 正男

神奈川県横浜市緑区鶴居六丁目14番14号

(72) 発明者 飯島 孝雄

神奈川県横浜市保土ヶ谷区岩井町250番地

(54) 【発明の名称】 エポキシ樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】 エポキシ樹脂の硬化物に弾性率すなわち樹脂強度を低下させずに破壊靱性などの強靱性を付与し得るエポキシ樹脂組成物を提供しようとするものである。

【構成】 エポキシ樹脂にグリシジル基を有するアクリル系重合体を添加し硬化剤を芳香族2級ジアミンとする。

【効果】 本発明のエポキシ樹脂組成物からは、弾性率と強靱性を合わせ持つ優れた硬化物が得られ、成形材、接着剤、コーティング剤などの幅広い分野で利用される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記3成分からなることを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

- (A) エポキシ樹脂
- (B) グリシジル基を有するアクリル系重合体
- (C) 芳香族2級ジアミン

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、強靱性に優れた硬化物を与えるエポキシ樹脂組成物に関するものであり、エポキシ樹脂硬化物は、その架構構造に起因して耐熱性、耐薬品性、電気的特性、接着性等に優れた性能を有しているため、プリント配線基盤、電気機器の絶縁合浸材、封止材などの成形材、自動車部品、航空機部品、土木・建築用などの接着剤、防食及び土木・建築用塗料など幅広い産業分野で使用されており、本発明の組成物はそれらの産業分野で有効に利用されるものである。

【0002】

【従来技術】 エポキシ樹脂は上記の様に成形材、接着剤、コーティング材等として広く利用されているものであるが、反面、従来の樹脂組成物は硬化物が硬くて脆いため、

- 1) 衝撃などに対する機械的強さが低い。
- 2) 熱衝撃などによりクラックが発生しやすい。
- 3) 硬化収縮により内部ひずみで基材に対する密着性が低下する。などの欠点がある。

【0003】 上記欠点を解消するために、長鎖脂肪酸のグリシジルエステル、ポリオール、ウレタンプレポリマーなどの可撓性付与剤を併用し、柔軟性を付与したり、末端にアミノ基やカルボキシ基をもつブタジエン・アクリロニトリル共重合体や特定のポリ(メタ)アクリル酸エステル(特開平1-271419)などの液状ゴムブレンドにより強靱性を付与する検討が従来よりなされている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 前記の従来技術において、エポキシ樹脂の硬化物の柔軟性は改良されるが、耐熱性・耐薬品性が低下したり、弾性率すなわち樹脂強度自体が低下するなどの問題があった。本発明は、硬化物の弾性率すなわち樹脂強度を維持し、かつ破壊靱性などの強靱性を有するエポキシ樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、前記問題を解決すべく鋭意検討した結果、エポキシ樹脂にグリシジル基を有するアクリル系重合体を添加し、それらを芳香族2級ジアミンで硬化させたものが、弾性率を保持したまま、破壊靱性の大幅に向上されたものであることを見だし、本発明を完成するに至った

【0006】 すなわち、本発明は下記3成分からなるこ

とを特徴とするエポキシ樹脂組成物に関するものである。

- (A) エポキシ樹脂
- (B) グリシジル基を有するアクリル系重合体
- (C) 芳香族2級ジアミン

【0007】 ○エポキシ樹脂

本発明で用いられるエポキシ樹脂としては、ビスフェノールAにエピクロロヒドリンを反応して得られるビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF/エピクロロヒドリンの反応によるビスフェノールF型エポキシ樹脂、テトラプロモビスフェノールAをベースとした臭素化エポキシ樹脂、同様にノボラック型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、グリシジリアミン型エポキシ樹脂、ヒダントイン型エポキシ樹脂、トリグリシジリシシアヌレート、脂肪族エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂等の一般的なものを挙げることができ、又それらの2種以上のエポキシ樹脂の併用も挙げる事が出来る。本発明にとり好ましいエポキシ樹脂は、ビスフェノールA型エポキシ樹脂である。

【0008】 ○グリシジル基を有するアクリル系重合体

本発明で用いられるアクリル系重合体とは、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル等の、アルキル基の炭素数が1~10の、アクリル酸又はメタクリル酸〔以下(メタ)アクリル酸ともいう〕のアルキルエステルを主構成単量体とする重合体または共重合体、あるいはこれらの(メタ)アクリル酸アルキルエステルと他のビニル単量体、例えばスチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の重合性ビニル単量体との共重合体等のことである。

【0009】 上記の様なアクリル系重合体を、グリシジル基を有するアクリル系重合体とする、すなわちアクリル系重合体へのグリシジル基の導入は、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、ビニルベンジルグリシジリエーテル、ビニルフェニルグリシジリエーテル、イソプロペニルフェニルグリシジリエーテル、メタリルベンジルグリシジリエーテル等のグリシジル基を有する重合性単量体を前記(メタ)アクリル酸アルキルエステル等と共重合することにより容易に行うことができる。

【0010】 本発明において好ましいグリシジル基を有するアクリル系重合体は、重合体を構成する単量体の50モル%以上90モル%以下がアクリル酸ブチルのものであり、また重合体のエポキシ当量が300 g/eq以上のものであり、さらにその数平均分子量が3000以上、20000以下のものである。

【0011】 本発明にとり特に好ましいグリシジル基を有するアクリル系重合体は、アクリル酸アルキルエステルであるアクリル酸ブチルと、グリシジル基を有する重合性単量体であるメタクリル酸グリシジルと、その他の

ビニル単量体であるアクリロニトリルを共重合させた三元共重合体で前記特性を有するものである。

#### 【0012】○芳香族2級ジアミン

本発明においては、エポキシ樹脂の硬化剤として、芳香族2級ジアミンを用いる。芳香族2級ジアミンの具体例としては、P, P' - (N, N' - ジメチル) ジアミノジフェニルスルホン（以下MDSと称す）、P, P' - (N, N' - ジメチル) ジアミノジフェニルメタン等を挙げることが出来る。

【0013】これらのジアミンは、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン（以下DDSと称す）、メタフェニレンジアミン等の芳香族1級ポリアミンを（N, N' - ジアルキル）置換処理することにより得られるものである。

【0014】本発明においては、芳香族2級ジアミンに、一般に用いられる硬化剤例えば脂肪族ポリアミン、ポリアミドポリアミン、脂環族ポリアミン、芳香族1級ジアミン、ジシアンジアミド・アジピン酸ジヒドライド等潜在性硬化剤、等のポリアミン系硬化剤、酸無水物硬化剤、3級アミン系硬化剤、イミダゾール化合物系硬化剤の1種以上を併用することが可能であり、この併用は架橋速度や架橋密度を調整するために好ましい方法である。

【0015】本発明にとり好ましい芳香族2級ジアミンはMDSであり、さらに本発明にとり好ましいのは、MDSと芳香族1級ジアミンとの併用であり、特に好ましいものは、MDSと芳香族1級ジアミンであるDDSの併用であり、併用する際の好ましいモル比は、30:70~70:30である。

#### 【0016】○配合比

上記の3成分からなる本発明のエポキシ樹脂組成物において、それら3成分の好ましい配合比としては、まずエポキシ樹脂とアクリル系重合体の割合は、重量比で95:5~60:40である。次に硬化剤はその種類に応じ適宜添加できるが、前記の芳香族2級ジアミンと芳香族1級ジアミンのみを併用する場合には、組成物中のグリシジル基に対し、等当量の添加が好ましい。

#### 【0017】○その他の添加剤

本発明の組成物には、本発明の特徴を損なはない範囲で、顔料、安定剤、各種無機物、硬化促進剤、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂、難燃剤、消泡剤、レベリング剤、カップリング剤、可塑剤、反応性希釈剤、及び液状ゴム等の添加剤を使用することができる。

#### 【0018】○組成物の調製方法

本発明の組成物の調製方法としては、従来公知のエポキシ樹脂組成物の調製方法を採用することができる。たとえばエポキシ樹脂とアクリル系重合体を混合し、室温~150℃で加熱混合溶解するか、あるいは両者を有機溶剤に溶解し混合したのち、硬化剤を添加し、均一に溶解することにより容易に調製することができる。このよう

にして得られたエポキシ樹脂組成物は、従来のエポキシ樹脂と同様に加熱硬化により、本発明が目的とする良好な弾性率と強靱性が両立する硬化物を与えることができる。

#### 【0019】

【作用】一般にゴム變成エポキシ硬化物を強靱化するためには、ゴム粒子がマトリックス中に分散しているミクロ相分離構造を有することと、マトリックスとゴム粒子界面の接着性が良好であることが必要とされ、またミクロ相分離による強靱化のメカニズムには、ゴム粒子による破壊エネルギーの吸収、および強度的に弱いゴム粒子に力が加わったときに起きるゴム粒子周辺のマトリックス樹脂の塑性変形による破壊エネルギーの吸収の両方が関与していると考えられている。

【0020】本発明組成物の硬化物を走査型電子顕微鏡写真で観察したところアクリル系重合体が粒子として非常に良く分散しており、そのため本発明の優れた効果が奏されているものと思われるが、外観だけでなく、アクリル系重合体がエポキシ基を有しているためエポキシ樹脂とある程度反応することにより、接着性が改良されたものとも思われ、さらに芳香族2級ジアミンを硬化剤としたことによりエポキシ樹脂の架橋密度が調整され、アクリル系重合体の変形が容易になり、アクリル系重合体粒子近傍のエポキシ樹脂の塑性変形も増大し、破壊エネルギーの吸収能力が増大したため、本発明の奏する優れた効果がもたらされたものと思われる。

#### 【0021】

【実施例】以下本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

#### 【0022】○硬化物物性の測定方法

樹脂弾性率の指標として、曲げ強度及び曲げ弾性率を、JISK-7203に準拠して測定した。また樹脂強靱性の指標として、破壊靱性(K<sub>IC</sub>)をASTME-399に準拠し切り欠き曲げ試験法により測定した。

#### 【0023】○アクリル系重合体の合成

実施例で使用するアクリル系重合体は、以下の方法により調製した。アクリル酸n-ブチル、メタクリル酸グリシジル及びアクリロニトリルをモル比で70:20:10の割合で混合したもの1.5モル量を450mlのトルエン溶剤に溶解し、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル10モル%、連鎖移動剤としてドデシルメルカプタン0.02モルを添加し、70℃で20時間反応を行った。反応終了後、反応液を多量のヘキサン中に投入し、重合体を分離し、乾燥した。重合体のエポキシ当量は、塩酸-ジオキサン法により測定したところ、488g/eqであった。重合体の組成はエポキシ当量と元素分析から求めたところ、アクリル酸n-ブチル、メタクリル酸グリシジル及びアクリロニトリルのモル比が62:25:13であった。数平均分子量は、GPCにより求め、ポリスチレン換算で7900であった。本重

合体を以下A-1と称する。同様にして、重合体の組成がアクリル酸n-ブチル、メタクリル酸グリシジル及びアクリロニトリルがモル比で66:22:12、エポキシ当量が561、数平均分子量が7300の重合体を合成した。本重合体を以下A-2と称する。

【0024】○実施例1

エポキシ樹脂としてビスフェノールA型エポキシ樹脂AER-331（エポキシ当量190：旭化成株式会社＊表1。

＊製）80g、前述の重合体A-1を20gを混合し、さらに硬化剤DDSとMDSをモル比で67:33の割合で混合したものを前記のエポキシ当量に対し当量添加し、エポキシ樹脂組成物を得た。この組成物を120℃×1時間+180℃×5時間で硬化し、硬化物を得た。この硬化物の特性値を表1に示す。

【0025】

【表1】

	エポキシ樹脂 添加量 (重量部)	アクリル系重合体		硬化剤比 DDS:MDS (モル比)	破壊靱性 K <sub>10</sub> (MN・m <sup>-1/2</sup> )	曲げ弾性率 (Kgf/mm <sup>2</sup> )	曲げ強度 (Kgf/mm <sup>2</sup> )
		重合体種類	添加量(重量部)				
実施例1	80	A-1	20	67:33	1.08	255	11.5
実施例2	80	A-1	20	48:52	1.21	254	12.0
実施例3	80	A-1	20	33:67	1.38	255	12.1
実施例4	90	A-2	10	48:52	0.99	287	14.8
実施例5	80	A-2	20	48:52	1.15	267	12.7
実施例6	75	A-2	25	48:52	1.31	251	11.6
比較例1	100	無添加	0	100:0	0.70	299	15.5
比較例2	80	A-1	20	100:0	0.94	263	12.5
比較例3	100	無添加	0	33:67	0.71	263	14.5

【0026】○実施例2～6

実施例1の硬化剤のモル比をDDS:MDS=48:52にかえたこと以外は同様の操作で組成物（実施例2）を調製し硬化物を得た。この硬化物の特性値を表1に示す。以下同様にして実施例1の硬化剤モル比をDDS:MDS=33:67にかえた組成物（実施例3）、実施例1のエポキシ樹脂を90g、重合体をA-2としその10g、硬化剤モル比DDS:MDS=48:52にかえた組成物（実施例4）を調製しそれぞれ硬化物を得た。これらの硬化物の特性値を表1に示す。同様に実施例4においてエポキシ樹脂を80g、重合体A-2を20gにかえた組成物（実施例5）、エポキシ樹脂を75g、重合体A-2を25gにかえた組成物（実施例6）を調製し各々の硬化物の特性値を表1に示す。

【0027】○比較例1

実施例1に対し、同様の方法で、重合体を添加せず、エポキシ樹脂100gに対し硬化剤DDS単独で当量添加した組成物を得硬化させた。この硬化物の特性値も表1に示す。

【0028】○比較例2～3

比較例1に対し、エポキシ樹脂を80g、重合体A-1を20gに変えた組成物を比較例2、同様に比較例1に対し硬化剤のモル比をDDS:MDS=33:67にかえた組成物を比較例3とし、各々の硬化物の特性値を表1に示す。

【0029】

【発明の効果】本発明のエポキシ樹脂組成物からは、弾性率と強靱性を合わせ持つ優れた硬化物を得られ、成形材、接着剤、コーティング材などの幅広い分野で有効に利用することができる。